

РАЗРАБОТКА БИБЛИОТЕКИ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ СТРУКТУРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОНАЦИТОВ И КСЕНОТИМОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Уланова А.С.¹, Марченко Е.И.², Еремин Н.Н.²

¹Филиал МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе, Таджикистан, kara-2796@mail.ru

²Геологический ф-т МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, marchenko-ekaterina@bk.ru, neremin@geol.msu.ru

Монациты и ксенотимы с общей формулой MePO_4 (Me - лантаноид) являются наиболее распространенными в природе фосфатами. Фосфаты ряда La-Gd, характеризуются в моноклинной структуре монацита (пр. группа $P2_1/n$), а YPO_4 и соединения ряда Tb-Lu – в тетрагональной структуре ксенотима ($I4_1/amd$) (рис. 1). Соединения TbPO_4 и DyPO_4 являются диморфными и могут быть получены при определенных условиях синтеза в обеих модификациях [Boakye et al, 2008]. Как известно, природные образцы этих минералов представляют собой сложную изоморфную смесь лантаноидов и содержат существенные примеси радиоактивных актиноидов. Интерес к этим соединениям вызван их предполагаемым применением для утилизации ядерных отходов [Ewing et al, 1995]. Для изучения свойств этих минералов можно с успехом использовать полуэмпирическое структурное моделирование, так как большая схожесть свойств редкоземельных монацитов и ксенотимов (и изоструктурных им соединений актиноидов) позволяет с успехом применить принцип трансферабельности параметров межатомных потенциалов.

К сожалению, кристаллические структуры монацитов и ксенотимов моделировались методом межатомных потенциалов достаточно редко и не всегда успешно, что было отмечено в обзоре [Гречановский и др., 2016]. Проведенный нами [Еремин и др., 2017] сравнительный анализ существующих на сегодняшний день моделей межатомных потенциалов для полуэмпирического моделирования монацитов и ксенотимов показал, что ни одна из опубликованных ранее моделей не в состоянии одновременно с хорошей точностью описать структурные, упругие и термодинамические свойства этих соединений.

В этой связи нами был разработан собственный согласованный (применимый для любого переменного состава) набор потенциалов межатомного взаимодействия. Кроме кулоновского взаимодействия всех эффективных зарядов между собой в модели учитывался короткодействующий вклад в виде потенциала Морзе:

$$V(r) = D_M \cdot [\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))], \quad (1)$$

где три варьируемых параметра D_M (eV), α (\AA^{-1}) и r_0 (\AA) имеют стартовый физический смысл энергии диссоциации связи между атомами, параметра «мягкости» химической связи и оптимальной длины межатомного контакта, соответственно. Согласованность набора достигается тем, что форма потенциала для изоморфно замещающих друг друга атомов аналогична, а параметры общих для всех монацитов потенциалов взаимодействия Р-О и О-О одинаковы. Для разработки потенциалов Ме-О (Ме-лантаноид либо актиноид) были использованы экспериментальные структурные характеристики из работ [Ni et al, 2005; Jardin et al, 2008; Hanic et al, 1984]. Проведенный анализ многочисленной прямой и косвенной информации о зарядовом состоянии атомов в кислородных соединениях позволяет утверждать, что эффективный заряд фосфора в фосфатах не может быть выше, чем $+1.5e$. Степень ионности f химической связи Р-О и Ме-О в кристаллах была оценена по эмпирическим формулам Полинга, Урусова и Филлипса. В этой связи в разработанной библиотеке потенциалов величины эффективных зарядов атомов были зафиксированы следующими значениями: $q(\text{Me}) = 1.6 e_0$, $q(\text{P}) = 1.2 e_0$, $q(\text{O}) = -0.7 e_0$. Все расчеты осуществлялись с помощью программного комплекса Gulp 4.0 [Gale et al, 2003]. Как итог были разработаны парные потенциалы Ме-О для всех редкоземельных элементов, иттрия и четырех актиноидов: Pu^{3+} , Cm^{3+} , Bk^{3+} и Cf^{3+} .

Как видно из таблицы 1, набор обеспечивает отличное описание кристаллических структур и с хорошей точностью воспроизводит доступные упругие и термодинамические свойства кристаллов. Так, отклонение метрических параметров элементарных ячеек всех монацитов от экспериментальных величин не превысило 0.5% при точном описании углов моноклинности β . Рассчитанная по предложенной модели температурная зависимость энтропии LaPO_4 в интервале от 200 до 1600 К не отклоняется от экспериментальных значений более чем на 3% во всем изученном температурном интервале. Для всех монацитов также наблюдается неплохое согласие измеренных модулей всестороннего сжатия K и сдвига G с теоретическими оценками этих величин.

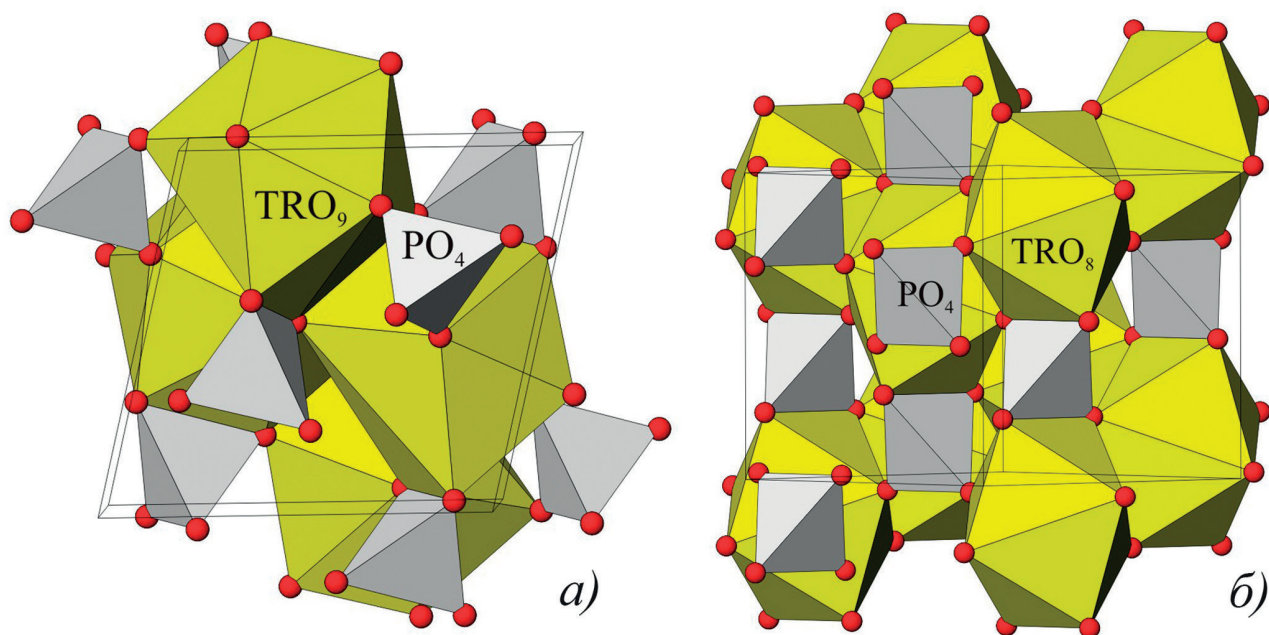


Рис. 1. Кристаллические структуры монацита и ксенотима: а) вид в плоскости $\approx [001]$ структуры монацита; б) вид в плоскости $\approx [110]$ структуры ксенотима. Выделены элементарные ячейки

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, полученных для Ln, Gd, Ce и Pu-монацитов. Использованы структурные данные из [Ni et al, 2005], модули упругости LaPO_4 – из [Morgan et al, 1995], величины S_{298} – из [Thiriet et al, 2005]

Параметр	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
LaPO_4			CePO_4	
$a, \text{\AA}$	6.831	6.809	6.788	6.764
$b, \text{\AA}$	7.071	7.082	7.016	7.029
$c, \text{\AA}$	6.503	6.514	6.465	6.476
$\beta, ^\circ$	103.27	103.27	103.43	103.43
$K, \text{ГПа}$	99	109.74	-	112.58
$G, \text{ГПа}$	53	53.98	-	55.73
$S_{298}, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	108.7	111.02	119.97	110.46
GdPO_4			PuPO_4	
$a, \text{\AA}$	6.644	6.611	6.7641	6.7433
$b, \text{\AA}$	6.841	6.855	6.9984	7.0040
$c, \text{\AA}$	6.328	6.350	6.4536	6.4620
$\beta, ^\circ$	103.97	103.97	103.64	103.64

Таким образом, разработан согласованный набор частично ионных потенциалов межатомного взаимодействия с эффективными зарядами на атомах для моделирования монацитов и ксенотимов всех редкоземельных элементов, а также иттрия и некоторых актиноидов. Набор обеспечивает отличное описание кристаллических структур всех монацитов и ксенотимов и с хорошей точностью воспроизводит доступные физические свойства этих соединений. Он может быть использован для оценки термодинамической стабильности фаз переменного состава на основе монацита и ксенотима а также для молекулярно-динамических расчетов их радиационной устойчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гречановский А.Е., Урусов В.С., Еремин Н.Н. Изучение авторадикационных повреждений в минеральных матрицах методом молекулярной динамики // Журнал структурной химии. 2016. Т. 57. № 6. С. 1284.
2. Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Уланова А.С. Разработка модели межатомных потенциалов и атомистическое моделирование кристаллических структур монацитов легких редкоземельных элементов // Вестник филиала МГУ в Душанбе. 2017. Т.1. №2.
3. Boakye E.E. et al Synthesis and phase composition of lanthanide orthophosphate nanoparticles LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Tb, Dy, Y}$) and solid solutions for fiber coatings // J. Amer. Ceramic Soc. 2008. V. 91, № 12. P. 3841.

4. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Prog. Nuclear Energy*. 1995. V. 29, P. 63.
5. Gale J.D. Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (gulp) // *Mol. Simul.* 2003. V.29, №5. P. 291.
6. Hanic F. et al Real structure of undoped Y_2O_3 single crystals // *Acta Cryst.* 1984. B40. P. 76.
7. Jardin R. et al The high-temperature behavior of $PuPO_4$ monazite and some other related compounds // *J. of Nuclear Materials*. 2008., V. 378, P. 167.
8. Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.M. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Amer. Miner.* 2005., V. 80. P. 21.
9. Thiriet C. et al. The low temperature heat capacity of $LaPO_4$ and $GdPO_4$, the thermodynamic functions of the monazite-type $LnPO_4$ series. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2005. V. 37. P. 131.
10. Morgan P.E.D., Marshall D.B. Ceramic composites of monazite and alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. P. 1553.